

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-355657

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

---

(51)Int.Cl. C08L101/16  
C08L 67/00

---

(21)Application number : 11-167477

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1999

(72)Inventor : NISHIDA KOJI  
FUJIMOTO MASA HARU  
UEDA TERUSHI  
TAKAYAMA NOBUHISA

---

**(54) FLOW MODIFIER AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION USING SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flow modifier which can impart high flow to a thermo plastic resin without detriment to its transparency and high mechanical proper ties and to provide a thermoplastic resin composition using the same at a low cost.

**SOLUTION:** Provided are a flow modifier added to a thermoplastic resin (A), which is a vinyl copolymer (B) composed of a segment (b-1) comprising at least one vinyl monomer and having a glass transition temperature of - 10° C or below and having a molecular weight of at least 500 and a segment (b-2) comprising a polymer comprising at least one vinyl monomer and having a glass transition temperature of at least 50° C and satisfying the relationships:  $\bar{a}-b \leq 0.005$  (wherein a is the refractive index of the resin A, and b is the refractive index of the copolymer B and a thermoplastic resin composition containing the modifier.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-355657  
(P2000-355657A)

(43)公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>7</sup> (参考)
C 0 8 L 101/16 67/00		C 0 8 L 101/00 67/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-167477	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22)出願日	平成11年6月14日(1999. 6. 14)	(72)発明者	西田 耕二 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
		(72)発明者	藤本 雅治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
		(74)代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外8名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 流動性改質剤およびこれを用いた熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂の透明性、高い機械特性を維持したまま、高い流動性を付与できる流動性改質剤とこれを用いた熱可塑性樹脂組成物を低コストで提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂 (A) に配合する流動性改質剤において、少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が-10℃以下で分子量が500以上のポリマーからなるセグメント (b-1) と、少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が50℃以上のポリマーからなるセグメント (b-2) からなるビニル共重合体 (B) であり、熱可塑性樹脂 (A) の屈折率 a と下記式1の関係を満足する屈折率 b を有する流動性改質剤およびこれを配合した熱可塑性樹脂組成物である。

$$|a - b| \leq 0.005 \dots (\text{式1})$$

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂 (A) に配合する流動性改質剤において、

少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が  $-10^{\circ}\text{C}$  以下で分子量が 500 以上のポリマーからなるセグメント (b-1) と、

少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が  $50^{\circ}\text{C}$  以上のポリマーからなるセグメント (b-2) からなるビニル共重合体 (B) であり、

前記熱可塑性樹脂 (A) の屈折率 a と下記式 1 の関係を満足する屈折率 b を有することを特徴とする流動性改質剤。

$$|a - b| \leq 0.005 \dots (\text{式} 1)$$

【請求項 2】 ビニル共重合体 (B) が、セグメント (b-1) とセグメント (b-2) からなるブロック共重合体またはグラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の流動性改質剤。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂 (A) の数平均分子量  $M_n$  と下記式 2 の関係を満足する溶融粘度  $D$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の流動性改質剤。

$$D < 0.005 M_n \dots (\text{式} 2)$$

(ただし、式 2 において溶融粘度  $D$  は  $270^{\circ}\text{C}$ 、角周波数  $100 \text{ rad/sec}$  で測定した値とする。)

【請求項 4】 熱可塑性樹脂 (A) 100 質量部に対して、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の流動性改質剤が 0.5 ~ 25 質量部配合されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂 (A) がポリエステルであることを特徴とする請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 ポリエステルの繰返し単位の 80 モル % 以上がエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 ポリエステルの数平均分子量  $M_n$  が 12000 以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 ポリエステルの数平均分子量  $M_n$  が 15000 ~ 30000 であることを特徴とする請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性樹脂の透明性、高い機械特性を維持したまま、高い流動性を付与できる流動性改質剤およびこれを用いた熱可塑性樹脂組成物に関し、特に薄肉成形に適した熱可塑性樹脂組成物を提供できるようにしたものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエステル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂は一般に耐熱性、機械強度、寸法安定性、電

気特性、透明性等に優れたプラスチックとして機械部品、電子部品、車両用部品等の様々な用途に利用されている。熱可塑性樹脂はこのように各種の特性を兼ね備えているため、広い用途に使用できることが大きな特長である。熱可塑性樹脂の中でも特にポリエステル樹脂は、その優れた流動性から、射出成形によって薄肉の成形品を得るのに適している。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂は、単独であるいはガラス繊維等で強化された複合材料として、薄肉あるいは複雑形状の部品用途等に広く用いられている。

【0003】 樹脂の重要な特性の 1 つである流動性は、その分子量に依存することが知られており、例えば、数平均分子量 10000 ~ 40000 の PET においては、流動性の指標である溶融粘度  $C$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) と、PET の数平均分子量  $M_n$  の間には下記式 3 に示す関係が概ね成り立ち、低分子量の PET ほど溶融粘度が小さく、流動性に優れている。そこで、薄肉あるいは複雑形状の射出成形には、分子量を小さくして流動性を高めた PET 等が使用されてきた。

$$C = 3.5 \times 10^{-10} \times M_n^{2.7} \dots (\text{式} 3)$$

(ただし、式 3 において溶融粘度  $C$  は  $270^{\circ}\text{C}$ 、せん断速度  $1200 / (1/\text{秒})$  で測定した値とする。) その他、樹脂の分子量を調節して、その流動性を制御する方法以外に、樹脂への溶解性がよい低分子量化合物を可塑剤として加えて、樹脂の分子量を変更せずに溶融粘度だけを低下させることも一般によく知られており、塩化ビニル樹脂等においては工業的にも実施されている。また、特開平 9-328589 号公報には、芳香族系プラスチックに特定の分子量、分子量分布を持つスチレンオリゴマーを配合することにより、芳香族系プラスチックの優れた諸特性を損なうことなく成形性を向上できる改質方法が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ポリエステル等の熱可塑性樹脂の機械強度や靱性等の機械特性もその分子量に強く依存し、分子量が高いほどその機械特性が優れることから、流動性に優れた低分子量の樹脂を用いると、得られる成形品の機械特性が低下してしまうといった問題があった。そのため、製品に要求される機械特性に対応して、使用できるポリエステル等の熱可塑性樹脂の分子量下限が決定され、十分な流動性を有する樹脂を使用することが難しかった。また、低分子量の可塑剤を熱可塑性樹脂に加えて機械強度を保ち、溶融粘度のみを低下させようとする、可塑剤のブリードアウトによる樹脂の汚れ、ガラス転移温度の低下による耐熱性の低下や、溶融賦形時の熱で樹脂との間に交換反応が起こり、分子量の低下や分子量のばらつきが起こる等、問題があった。さらに、このような物性低下に加えて PET のような耐薬品性のよい樹脂を可塑化するためには、可塑剤として特殊な化合物を選択することが必要とな

り、コストや耐久性の面でも制約があった。また、熱可塑性樹脂に相溶しないものを添加すると透明性が著しく低下するので、高い透明度を必要とする場合に問題があった。また、特開平9-328589号公報に開示の方法では、芳香族系プラスチックとスチレンオリゴマーとの屈折率差により、透明性を維持できない場合があるという問題があった。このように、溶融粘度が低く流動性に優れ、かつ、機械特性、透明性が高い熱可塑性樹脂を低コストで得ることは非常に困難であった。

【0005】本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、分子量と溶融粘度の関係に起因する制約を克服することにより、熱可塑性樹脂の透明性、高い機械特性を維持したまま、高い流動性を付与できる流動性改質剤およびこれを用いた熱可塑性樹脂組成物、特にポリエステル樹脂組成物を、ブリードアウトの発生や耐熱性、耐久性の低下を招くことなく、低コストで提供することを課題とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明にあっては、熱可塑性樹脂(A)に配合する流動性改質剤において、少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下で分子量が500以上のポリマーからなるセグメント(b-1)と、少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が $50^{\circ}\text{C}$ 以上のポリマーからなるセグメント(b-2)からなるビニル共重合体(B)であり、前記熱可塑性樹脂(A)の屈折率aと下記式1の関係を満足する屈折率bを有することを特徴とする流動性改質剤によって解決できる。

$$|a - b| \leq 0.005 \dots (\text{式1})$$

上記流動性改質剤は、ビニル共重合体(B)が、セグメント(b-1)とセグメント(b-2)からなるブロック共重合体またはグラフト共重合体であることが好ましい。また、上記流動性改質剤は、熱可塑性樹脂(A)の数平均分子量 $M_n$ と下記式2の関係を満足する溶融粘度 $D$ ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )を有することが好ましい。

$$D < 0.005 M_n \dots (\text{式2})$$

(ただし、式2において溶融粘度 $D$ は $270^{\circ}\text{C}$ 、角周波数 $100 \text{ rad/s}$ で測定した値とする。)

請求項4の発明にあっては、熱可塑性樹脂(A)100質量部に対して、上記の流動性改質剤が0.5~25質量部配合されてなる熱可塑性樹脂組成物によって解決できる。上記熱可塑性樹脂(A)はポリエステルであることが好ましい。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の流動性改質剤は、少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下で分子量が500以上のポリマーからなるセグメント(b-1)と、少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が $50^{\circ}\text{C}$ 以上のポリマーからなるセグメ

ント(b-2)からなるビニル共重合体(B)である。ここでセグメントとは、ある一定の繰り返し単位が連なっているポリマーの一部分のことをいう。例えば、ビニル共重合体(B)がグラフト共重合体である場合は、セグメントとして、主鎖をなすセグメントと側鎖をなすセグメントとを有し、ビニル共重合体(B)がブロック共重合体である場合は、ある一定の繰り返し単位が連なっているセグメントと、このセグメントに連結する別の繰り返し単位が連なっているセグメントとを有する。また、ビニル共重合体(B)がコア-シェル等の多層型である場合は、コアをなすセグメントとシェルをなすセグメントとを有する。また、ここでいうセグメントの分子量は、数平均分子量で表すこととする。

【0008】ビニル共重合体(B)において、セグメント(b-1)のガラス転移温度が $-10^{\circ}\text{C}$ を超えると、得られる流動性改質剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が不足する場合があります。セグメント(b-2)のガラス転移温度が $50^{\circ}\text{C}$ 未満では、ビニル共重合体(B)全体としてのガラス転移温度が低くなり、得られる流動性改質剤の取扱性が低下する場合があります。また、セグメント(b-1)の分子量は500以上であり、好ましくは500~10000、さらに好ましくは600~5000である。セグメント(b-1)の分子量が500未満では、得られる流動性改質剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が不足する場合があります。1000を超えると、ビニル共重合体(B)の屈折率がポリエステルと等しい場合でも、セグメントのサイズが大きくなるために、得られる流動性改質剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の透明性が低下する場合があります。

【0009】セグメント(b-1)および(b-2)に用いられるビニル単量体としては、重合性不飽和結合を1つ以上有するものである。セグメント(b-1)に用いられるビニル単量体としては、ガラス転移温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下となるような組み合わせで選択されたものであれば制限はなく、セグメント(b-2)に用いられるビニル単量体としては、ガラス転移温度が $50^{\circ}\text{C}$ 以上となるような組み合わせで選択されたものであれば制限はない。ビニル単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、3-メチルブチルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、 $n$ -ヘプチルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -デシルアクリレート、 $n$ -ラウリルアクリレート、 $n$ -トリデシルアクリレート、 $n$ -セチルアクリレート、 $n$ -ステアリルアクリレート、 $n$ -エイコシルアクリレート等のアルキルアクリレート；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、イソプロピルメタク

リレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、2-メチルブチルメタクリレート、3-メチルブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、*n*-ヘプチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-デシルメタクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート、*n*-トリデシルメタクリレート、*n*-セチルメタクリレート、*n*-ステアリルメタクリレート、*n*-エイコシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート等の芳香族メタクリレート；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル化合物；エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィン；エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート等の（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル化合物等の重合性不飽和結合を2つ以上有するビニル単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ジグリシジリティタコネート等のエポキシ基を含有するビニル単量体；アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン基、ハロゲン化カルボニル基等の官能基を含有するビニル単量体等を例示できる。

【0010】これらのビニル単量体は1種のみを用いても2種以上を併用してもよいが、透明性、成形加工性が優れ、低コストであること等から、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル等を使用することが好ましい。なお、グリシジル（メタ）アクリレート、ビニルグリシジルエーテル等のグリシジル基等の反応性官能基含有ビニル単量体を使用すると、得られる流動性改質剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の流動性、靱性等が低下する場合があることから、これらは全く使用しないか、ごく少量の使用量にとどめるのが好ましい。

【0011】本発明の流動性改質剤であるビニル共重合体（B）は、熱可塑性樹脂（A）の屈折率 $a$ と下記式1の関係を満足する屈折率 $b$ を有する。

$$|a - b| \leq 0.005 \cdots (式1)$$

式1の左辺の値の絶対値が0.005を超える場合に

は、得られる流動性改質剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の透明性が不十分となる場合がある。

【0012】また、ビニル共重合体（B）は少なくとも10質量%の芳香族ビニル単量体単位を含有することが好ましい。さらに好ましくは30質量%～95質量%の芳香族ビニル単量体単位を含有することが好ましい。これは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体単位を含有することによって、ビニル共重合体

（B）は熱安定性を有し、かつ、流動性改質剤として熱可塑性樹脂（A）へ配合した際の分散性が優れたものとなるためである。芳香族ビニル単量体単位が10質量%未満では、ビニル共重合体（B）の熱安定性が低下する場合がある。さらに、30～95質量%の芳香族ビニル単量体単位と、5～70質量%のブチルアクリレート、エチルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル単位からなるビニル共重合体（B）は、流動性改質剤として熱可塑性樹脂（A）へ配合した際の分散性がより優れたものとなりより好ましい。

【0013】ビニル共重合体（B）の構造としては、上述のセグメント（b-1）およびセグメント（b-2）からなるものであれば特に限定はなく、直鎖型；櫛型、星型、デンドリマー型、カスケード型等の分岐型；コア-シェル等の多層型等のものを使用できるが、得られる流動性改質剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の流動性と機械特性をバランス良く向上させることが可能であるので、直鎖状のブロック型や、櫛型、星型等のグラフト型のものが好ましい。ビニル共重合体（B）をグラフト型とする場合には、市販のマクロモノマーを用いることで容易に合成することができる。ビニル共重合体（B）の重量平均分子量は特に限定されないが、得られる流動性改質剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の流動性、機械強度、耐久性が優れることから、通常、2000～500000、好ましくは4000～200000、特に好ましくは、10000～100000である。重量平均分子量が2000未満のビニル共重合体（B）を用いると、得られる流動性改質剤を配合した熱可塑性樹脂組成物の機械強度や耐薬品性等が不十分な場合がある。一方、重量平均分子量が500000を超えると優れた流動性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られない場合がある。

【0014】また、本発明の流動性改質剤であるビニル共重合体（B）は、熱可塑性樹脂の数平均分子量 $M_n$ と下記式2の関係を満足する溶融粘度 $D$ （Pa・s）を有することが好ましい。

$$D < 0.005 M_n \cdots (式2)$$

（ただし、式2において溶融粘度 $D$ は270℃、角周波数100rad/秒で測定した値とする。）

さらに好ましくは、下記式4の関係を満足する溶融粘度 $D$ （Pa・s）を有することが好ましく、このような場合、得られる熱可塑性樹脂組成物により著しい流動性向

上効果を付与することができる。

$D < 0.001 \text{ Mn} \cdots$  (式 4)

(ただし、式 4 において溶融粘度  $D$  は  $270^\circ\text{C}$ 、角周波数  $100 \text{ rad/s}$  で測定した値とする。)

【0015】ビニル共重合体 (B) は、バルク、溶液、乳化、懸濁等の系において、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の通常公知の重合反応によって製造される。この場合、必要に応じて、重合開始剤、重合触媒、連鎖移動剤、分子量調節剤、有機溶媒、分散媒、乳化剤、分散剤等の通常公知の重合添加剤を用いることができる。ビニル共重合体 (B) をグラフト型とする場合には、市販のマクロモノマーを用いることが好ましい。ラジカル重合の重合開始剤としては、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤または酸化剤、還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤を例示でき、レドックス系開始剤としては、硫酸第一鉄、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、ロンガリッド、ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤を例示できる。乳化剤としては、ノニオン系、アニオン系およびカチオン系乳化剤を例示できる。連鎖移動剤としては、*n*-オクチルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン等を例示できる。重合溶媒としては、トルエン、ベンゼン、ジオキサン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン等を例示できる。

【0016】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂 (A) 100 質量部に対して、上述の流動改質剤が 0.5~25 質量部配合されてなるものである。流動改質剤の含有量が 0.5 質量部未満では、流動性向上効果が小さく、含有量が 25 質量部を超えると、熱可塑性樹脂組成物の耐久性、機械特性等が低下する場合がある。さらに、流動性改質剤の含有量は熱可塑性樹脂組成物中 1~10 質量部であることが好ましい。このような含有量とすることによって、耐久性、機械特性を大きく損ねることなしに、熱可塑性樹脂の流動性を向上させることができる。

【0017】本発明で用いられる熱可塑性樹脂 (A) には特に制限はないが、ポリエステル、ポリカーボネート、ナイロン等の縮合反応により得られる縮合系熱可塑性樹脂が好ましい。これらの中でも、透明性の課題を解決することが最も容易なことから、ポリエステルが好ましい。ポリエステルは、ジカルボン酸およびジオールをエステル化反応またはエステル交換反応後、重合反応して得られるものである。ポリエステルを構成するのに用いられるジカルボン酸としては特に制限はないが、得られるポリエステルの機械特性が優れ、安価であることからテレフタル酸が特に好ましい。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、2, 6-ナ

フタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらの中ではイソフタル酸が好ましく用いられる。以上に挙げたジカルボン酸は 1 種のみを用いても 2 種以上を併用しても良いが、得られるポリエステルの機械特性が優れ、安価であることから、ジカルボン酸としてテレフタル酸を 80 モル%以上使用することが好ましい。

【0018】また、ポリエステルの構成するのに用いられるジオールとしては、特に制限はないが得られるポリエステルの耐熱性が優れ、安価であることからエチレングリコールが特に好ましい。エチレングリコール以外のジオールとしては、例えばジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノール類、ハイドロキノン、2, 2-ビス (4-β-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン等の芳香族ジオール等が挙げられ、これらの中ではジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ビス (4-β-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパンが好ましく用いられる。以上に挙げたジオールは、1 種のみを用いても 2 種以上を併用しても良いが、得られるポリエステルの耐熱性が優れ、安価であることから、ジオールとしてエチレングリコールを 80 モル%以上使用することが好ましい。

【0019】ポリエステルとしては、以上説明したジカルボン酸およびジオールから得られるものであれば、特に制限はないが、繰返し単位の 80 モル%以上がエチレンテレフタレートであるものが好ましい。エチレンテレフタレートが繰返し単位の 80 モル%未満では、耐熱性、機械強度、靱性等の特性が損なわれる場合がある。また、ポリエステルは、その数平均分子量  $M_n$  が 12000 以上であることが好ましい。数平均分子量  $M_n$  が 12000 未満であると得られるポリエステルの耐熱性、機械特性等が低下する場合がある。実用的な観点から、ポリエステルの数平均分子量  $M_n$  は 15000~30000 であればさらに好ましい。

【0020】ポリエステルは、通常、ジカルボン酸成分およびジオール成分を反応釜に仕込み、加熱昇温して、エステル化反応またはエステル交換反応を行い、その後引き続いて重合反応を行うことによって得られる。エステル化反応またはエステル交換反応には、必要に応じてチタンブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン等の通常使用されるエステル化触媒またはエステル交換触媒を使用することができる。

エステル化反応またはエステル交換反応後には、常法に従って該反応で生じた水またはアルコールを除去する。重合反応は、150 mmHg以下の真空中でジオール成分を留出除去させながら重合を行うことが好ましい。重合に際しては通常公知の重合触媒、例えばチタンブトキサイド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等を用いることができる。また、重合温度、触媒量については特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に設定することができる。また、必要に応じて固相重合を行い、高重合度のポリエステルを製造することもできる。

【0021】熱可塑性樹脂組成物には、ポリエステル等の熱可塑性樹脂(A)、ビニル共重合体(B)からなる流動性改質剤以外に、所望により他の樹脂を混合してもよい。これらを混合する方法としては、全体として実質的に均一に混合できる方法であれば特に制限されることなく、樹脂同士の混合に通常用いられている公知の方法を適用することができる。例えば、熔融混合法を採用する場合、熔融押出機を用いて200~300℃で熔融混合すればよい。上記熔融押出機としては、例えば単軸スクリュウ押出機、二軸押出機、多層押出機を用いることができる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、特定の性能を付与するために各種添加剤もしくは充填剤を配合することもできる。添加剤および充填剤の例としては、ガラス繊維、炭素繊維等の強化用繊維、シリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、紫外線吸収剤、離型剤、難燃剤等が挙げられる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、特に、医療用採血管、しきり板、パネル、ケース、カップなど薄肉成形品用途等に用いる射出成形用材料として極めて有用である。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例をげて詳細に説明する。なお、例中の「部」は特に説明のない限り「質量部」を表す。

#### 【実施例1】

【ビニル共重合体(B1)の合成】メチルエチルケトン150部を冷却管および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに仕込み、水浴中75℃に昇温した後、n-ブチルアクリレート11.5部、スチレンマクロモノマー(AS-6、片末端メタクリロイル基、数平均分子量6000、東亜合成製)88.5部、アゾビスイソブチロニトリル5部、n-オクタメルカプタン5部の混合物を4時間かけて滴下し、ラジカル重合を開始した。滴下終了後3時間保持して重合を完了し、ビニル共重合体のメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液をメタノール中に注入して固形分を沈降させて回収した後乾燥し、屈折率1.576、重量平均分子量49000のビニル共重合体(B1)を得た。ビニル共重合体(B1)はn-ブチ

ルアクリレートからなるセグメント(b-1)の主鎖にスチレンマクロモノマーからなるセグメント(b-2)の側鎖がぶら下がったグラフト型の共重合体である。仕込組成から、n-ブチルアクリレートからなるセグメント(b-1)のセグメント分子量は、約700であった。このセグメント(b-1)のガラス転移温度は計算により-54℃であった。スチレンマクロモノマーからなるセグメント(b-2)のガラス転移温度は計算により100℃であった。また、ビニル共重合体(B1)の熔融粘度は5 Pa·sであった。なお、ビニル共重合体(B1)の熔融粘度Dは、レオメトリック製レオメーターRDA-700を用い、270℃、角周波数100 rad/sにおける値を測定した。これらの物性値と仕込み組成値をあわせて表1に示す。

【ポリエステル樹脂組成物の製造】テレフタル酸成分94モル%、イソフタル酸成分6モル%およびエチレングリコールから、熔融重合および固相重合の2段階の重合によりポリエステル(A1)を得た。ポリエステルの数平均分子量を測定した結果を表2に示す。なお、数平均分子量は、東ソー製ゲル浸透クロマトグラフを用い、クロロホルム/ヘキサフロロイソプロパノール=9/1混合溶媒を用いて標準ポリスチレン換算により求めた。このポリエステル(A1)のペレット100部に対し、上記ビニル共重合体(B1)を10部の割合で2軸押し出し機に供給し、270℃で熔融混練して表2に示すポリエステル樹脂組成物を得た。

【0023】【ポリエステル(A1)およびポリエステル樹脂組成物の諸特性の測定】得られたポリエステル樹脂組成物の熔融粘度C、Iz衝撃強度を測定し、さらに透明性試験を行った。また、上記ビニル共重合体(B1)とポリエステル(A1)の屈折率を測定し、その差を求めた。熔融粘度C、Iz衝撃強度、屈折率差を表2に示す。得られたポリエステル樹脂組成物は流動性、透明性および機械特性(Iz衝撃強度)に優れていた。なお、熔融粘度Cは、東洋精機製作所製キャピログラフを使用し、直径1mm、L/D=10のオリフィスを用いて、270℃、せん断速度1200(1/秒)で押し出した際の値を測定した。Iz衝撃強度は、ASTM D256に準拠して測定した。なお、試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、金型温度10℃にて行った。屈折率は、ビニル共重合体、ポリエステル樹脂をそれぞれ単独に加熱して、成形が可能な温度で軟化または熔融させてプレス成形した後、急速に冷却固化し薄い平板とした。これをアタゴ社製アッベ屈折率計を用いてJIS K7105に準拠して屈折率を測定した。ポリエステル樹脂組成物の透明性試験は、屈折率測定と同様の方法で、樹脂組成物を1mm厚の平板にプレス成形し、その透明性を目視で判断した。表2中、○は透明、×は不透明であることを示す。

【0024】【実施例2】n-ブチルアクリレート1



1. 5部、スチレンマクロモノマー (AS-6、片末端メタクリロイル基、数平均分子量6000、東亜合成製) 88. 5部の代わりに、n-ブチルアクリレート11. 5部、スチレン7. 5部、スチレンマクロモノマー (AS-6、片末端メタクリロイル基、数平均分子量6000、東亜合成製) 81部を用いた以外は実施例1と同様に、屈折率1. 576、重量平均分子量27000のビニル共重合体 (B2) を合成した。ビニル共重合体 (B2) はn-ブチルアクリレートとスチレンからなるセグメント (b-1) の主鎖にスチレンマクロモノマーからなるセグメント (b-2) の側鎖がぶら下がったグラフト型の共重合体である。仕込組成から、n-ブチルアクリレートとスチレンからなるセグメント (b-1) のセグメント分子量は、約1300であった。このセグメント (b-1) のガラス転移温度は、計算により-11℃であった。スチレンマクロモノマーからなるセグメント (b-2) のガラス転移温度は計算により100℃であった。また、実施例1と同様に測定したビニル共重合体 (B2) の融粘度Dは1 Pa・sであった。これらの物性値と仕込み組成値をあわせて表1に示す。ビニル共重合体 (B1) の代わりにビニル共重合体 (B2) を用いた以外は実施例1と同様に、表2に示すポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物の融粘度C、Iz衝撃強度を実施例1と同様に測定し、さらに透明性試験を行った。また、ビニル共重合体 (B2) の屈折率を測定し、ポリエステル (A1) との屈折率差を求めた。融粘度C、Iz衝撃強度、屈折率差を表2に示す。得られたポリエステル樹脂組成物は流動性、透明性および機械特性 (Iz衝撃強度) に優れていた。

【0025】[実施例3] n-ブチルアクリレート11. 5部、スチレンマクロモノマー (AS-6、片末端メタクリロイル基、数平均分子量6000、東亜合成製) 88. 5部の代わりに、n-ブチルアクリレート11. 5部、スチレン88. 5部を用い、アゾビスイソブチロニトリル1部とし、n-オクチルメルカプタンを用いなかった以外は実施例1と同様に、屈折率1. 576、重量平均分子量20000のビニル共重合体 (B3) を合成した。ビニル共重合体 (B3) はn-ブチルアクリレートとスチレンがランダムに重合した直鎖状の共重合体であり、セグメント (b-1) およびセグメント (b-2) を有していなかった。また、実施例1と同様に測定したビニル共重合体 (B3) の融粘度Dは0. 4 Pa・sであった。これらの物性値と仕込み組成値をあわせて表1に示す。ビニル共重合体 (B1) 6部とビニル共重合体 (B3) 4部を用いた以外は実施例1と同様に、表2に示すポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物の融粘度C、Iz衝撃強度を実施例1と同様に測定し、さらに透明性試験を行った。また、ビニル共重合体 (B1) およ

び (B3) の屈折率を測定し、ポリエステル (A1) との屈折率差を求めた。融粘度C、Iz衝撃強度、屈折率差を表2に示す。得られたポリエステル樹脂組成物は流動性、透明性および機械特性 (Iz衝撃強度) に優れていた。

【0026】[比較例1] ビニル共重合体 (B1) の代わりにビニル共重合体 (B3) を用いた以外は実施例1と同様に、表2に示すポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物の融粘度C、Iz衝撃強度を実施例1と同様に測定し、さらに透明性試験を行った。また、ビニル共重合体 (B3) の屈折率を測定し、ポリエステル (A1) との屈折率差を求めた。融粘度C、Iz衝撃強度、屈折率差を表2に示す。得られたポリエステル樹脂組成物は流動性、透明性には優れていたが、機械特性 (Iz衝撃強度) に劣っていた。

【0027】[比較例2] n-ブチルアクリレート11. 5部、スチレンマクロモノマー (AS-6、片末端メタクリロイル基、数平均分子量6000、東亜合成製) 88. 5部の代わりに、n-ブチルアクリレート70部、スチレン30部を用い、アゾビスイソブチロニトリル1部とし、n-オクチルメルカプタンを用いなかった以外は実施例1と同様に、屈折率1. 499、重量平均分子量30000のビニル共重合体 (B4) を合成した。ビニル共重合体 (B4) はn-ブチルアクリレートとスチレンがランダムに重合した直鎖状の共重合体であり、セグメント (b-1) およびセグメント (b-2) を有していなかった。また、実施例1と同様に測定したビニル共重合体 (B4) の融粘度Dは0. 01 Pa・sであった。これらの物性値と仕込み組成値をあわせて表1に示す。ビニル共重合体 (B1) の代わりにビニル共重合体 (B4) を用いた以外は実施例1と同様に、表2に示すポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物の融粘度C、Iz衝撃強度を実施例1と同様に測定し、さらに透明性試験を行った。また、ビニル共重合体 (B4) の屈折率を測定し、ポリエステル (A1) との屈折率差を求めた。融粘度C、Iz衝撃強度、屈折率差を表2に示す。得られたポリエステル樹脂組成物は流動性には優れていたが、機械特性 (Iz衝撃強度)、透明性に劣っていた。

【0028】[比較例3] n-ブチルアクリレート11. 5部、スチレンマクロモノマー (AS-6、片末端メタクリロイル基、数平均分子量6000、東亜合成製) 88. 5部の代わりに、n-ブチルアクリレート60部、スチレンマクロモノマー (AS-6S、片末端メタクリロイル基、数平均分子量6000、東亜合成製) 40部を用い、アゾビスイソブチロニトリル0. 75部とし、n-オクチルメルカプタンを用いなかった以外は実施例1と同様に、屈折率1. 512、重量平均分子量54000のビニル共重合体 (B5) を合成した。



ビニル共重合体 (B5) は  $n$ -ブチルアクリレートからなるセグメント (b-1) の主鎖にスチレンマクロモノマーからなるセグメント (b-2) の側鎖がぶら下がったグラフト型の共重合体である。仕込組成から、 $n$ -ブチルアクリレートからなるセグメント (b-1) のセグメント分子量は、約 9000 であった。このセグメント (b-1) のガラス転移温度は計算により  $-54^{\circ}\text{C}$  であった。スチレンマクロモノマーからなるセグメント (b-2) のガラス転移温度は計算により  $100^{\circ}\text{C}$  であった。また、実施例 1 と同様にして測定したビニル共重合体 (B5) の溶融粘度  $D$  は  $0.02 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。これらの物性値と仕込み組成値をあわせて表 1 に示す。ビニル共重合体 (B1) の代わりにビニル共重合体 (B5) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、表 2 に示すポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物の溶融粘度  $C$ 、 $Iz$  衝撃強度を実施例 1 と同様にして測定し、さらに透明性試験を行った。また、ビ\*

\*ニル共重合体 (B5) の屈折率は、 $n$ -ブチルアクリレートからなるセグメント分子量が大きく、セグメントサイズが大きいため透明性が低下し、測定不能であった。溶融粘度  $C$ 、 $Iz$  衝撃強度を表 2 に示す。得られたポリエステル樹脂組成物は流動性、機械特性 ( $Iz$  衝撃強度) には優れていたが、透明性に劣っていた。

【0029】 [比較例 4] ビニル共重合体 (B1) を添加しない以外は実施例 1 と同様にして、表 2 に示すポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物の溶融粘度  $C$ 、 $Iz$  衝撃強度を実施例 1 と同様にして測定し、さらに透明性試験を行った。溶融粘度  $C$ 、 $Iz$  衝撃強度を表 2 に示す。得られたポリエステル樹脂組成物は透明性、機械特性 ( $Iz$  衝撃強度) には優れていたが、流動性に劣っていた。

【0030】

【表 1】

ビニル共重合体 (B)	重量組成 (部)			特 徴 お よ び 物 性 値					
	B A	A S-6	S t	類 型	屈折率 $b$	溶融粘度 $D$ ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )	セグメント (b-1)		セグメント (b-2)
							分子量 $M_w$	ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
B 1	11.5	88.5	—	グラフト	1.576	5.0	700	$-54$	100
B 2	11.5	81.0	7.5	グラフト	1.576	1.0	1300	$-11$	100
B 3	11.5	—	88.5	ランダム	1.576	0.4	—	—	—
B 4	70.0	—	30.0	ランダム	1.499	0.01	—	—	—
B 5	60.0	40.0	—	グラフト	測定不能	0.02	9000	$-54$	100

表中、略号は以下を表す。

BA:  $n$ -ブチルアクリレート

AS-6: スチレンマクロモノマー (片末端メタクリロイル基、数平均分子量 6000、東亜化成製)

St: スチレン

【0031】

【表 2】

実施例および比較例番号	ポリエステル (A)			ビニル共重合体 (B)		ポリエステル樹脂組成物			
	種類	ポリエステル樹脂組成物中の配合量 (質量部)	数平均分子量 $M_n$	種類	ポリエステル樹脂組成物中の配合量 (質量部)	溶融粘度 $C$ ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )	屈折率差 $ a-b $	$Iz$ 衝撃強度 ( $\text{J/m}$ )	透明性
実施例 1	A1	100	29000	B1	10	120	0.001	49	○
実施例 2	A1	100	29000	B2	10	110	0.001	48	○
実施例 3	A1	100	29000	B1	6	110	0.001	46	○
				B3	4				
比較例 1	A1	100	29000	B3	10	95	0.001	30	○
比較例 2	A1	100	29000	B4	10	50	0.076	28	×
比較例 3	A1	100	29000	B5	10	60	測定不能	48	×
比較例 4	A1	100	29000	—	—	350	—	50	○

表中、○は透明、×は不透明であることを示す。

【0032】ビニル共重合体(B1)を添加した実施例1のポリエステル樹脂組成物は、未添加の比較例4のポリエステル(A1)に比べ、透明性、衝撃強度を維持したまま高流動化されている。ビニル共重合体(B2)を添加した実施例2のポリエステル樹脂組成物は、実施例1のポリエステル樹脂組成物と同様、透明性、衝撃強度を維持したまま高流動化されている。ビニル共重合体

(B1)および(B3)を添加した実施例3のポリエステル樹脂組成物は、実施例1のポリエステル樹脂組成物より耐衝撃性でわずかに劣るものの、透明性を維持したまま高流動化されている。実施例1と比較例1を比べると、比較例1のポリエステル樹脂組成物は、透明で高流動化されているが、衝撃強度が低下している。ビニル共重合体(B3)の構造がランダム共重合体であり、セグメント(b-1)とセグメント(b-2)を有していないためである。実施例1と比較例2を比べると、比較例2のポリエステル樹脂組成物は、高流動化されているが不透明で衝撃強度が低い。ビニル共重合体(B4)の構造がランダム共重合体であり、セグメント(b-1)とセグメント(b-2)を有していないうに、ビニル共重合体(B4)の屈折率とポリエステル(A1)の屈折率の差が大きいためである。実施例1と比較例3を比べると、比較例3のポリエステル樹脂組成物は、高流動化され衝撃強度も維持されているものの透明性に劣る。ビニル共重合体(B5)の構造はグラフト型ではあるが、ビニル共重合体(B5)のn-ブチルアクリレートから

なるセグメント分子量大きく、セグメントサイズが大きいため透明性が低下したのである。

【0033】以上から、少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下で分子量が500以上のポリマーからなるセグメント(b-1)と、少なくとも一種のビニル単量体から構成され、ガラス転移温度が $50^{\circ}\text{C}$ 以上のポリマーからなるセグメント(b-2)からなるビニル共重合体(B)であり、熱可塑性樹脂(A)の屈折率aと下記式1の関係を満足する屈折率bを有することを特徴とする流動性改質剤を、ポリエステル樹脂100質量部に対し0.5~25質量部となるように添加して得られたポリエステル樹脂組成物は、流動性に優れ、かつ機械強度(Iz 衝撃強度)、透明性にも優れたものであった。

$$|a - b| \leq 0.005 \dots (\text{式1})$$

【0034】

【発明の効果】本発明の流動性改質剤は熱可塑性樹脂、特にポリエステルの流動性改質に適したものであり、この流動性改質剤を含む熱可塑性樹脂組成物は、流動性、透明性に優れ、かつ、高い機械強度や靱性を有し、ブリードアウトの発生や、耐熱性、耐久性の低下を招くことなく、低コストで得られるものである。本発明の流動性改質剤を配合して得られる熱可塑性樹脂組成物は、特に、医療用採血管、しきり板、パネル、ケース、カップなど薄肉成形品用途等に用いる射出成形用材料として極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 上田 昭史

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 高山 暢久

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 AA011 BN002 BN032 BN112

BN202 BP002 CF001 CF061